

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-349859

(43)公開日 平成11年(1999)12月21日

(51)Int.Cl.<sup>4</sup>

C 0 9 D 5/03  
163/00

識別記号

F I

C 0 9 D 5/03  
163/00

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平10-156054

(22)出願日 平成10年(1998)6月4日

(71)出願人 000004466

三菱瓦斯化学株式会社  
東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(72)発明者 磯崎 剛

神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三  
菱瓦斯化学株式会社平塚研究所内

(72)発明者 黒川 正弘

神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三  
菱瓦斯化学株式会社平塚研究所内

(54)【発明の名称】 粉体塗料の製造方法

(57)【要約】

【課題】 光沢および平滑性に優れた粉体塗料の経済的  
且つ容易な製造方法を提供する。

【解決手段】 グリシジル基および／またはメチルグリ  
シジル基含有不飽和単量体と、前記単量体と共重合可能  
な他の不飽和単量体とをメタノール溶媒中で共重合させ  
て得られた樹脂溶液を、噴霧乾燥し粉体状の樹脂を得る  
か、または該樹脂溶液を押出機に供給し、該複数のベン  
トから揮発分を除去しながら樹脂を押し出し、得られた  
樹脂を粉碎する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 グリシジル基および／またはメチルグリシジル基含有不飽和単量体 5 ～ 9 0 重量％と、前記単量体と共重合可能な他の不飽和単量体 9 5 ～ 1 0 重量％とをメタノール溶媒中で共重合させ樹脂溶液を得、得られた樹脂溶液を噴霧乾燥し粉体状の樹脂を得ることを特徴とする粉体塗料の製造方法。

【請求項 2】 樹脂溶液に硬化剤、添加剤および／または顔料を加えて混合したのち、該樹脂溶液を噴霧乾燥する請求項 1 記載の粉体塗料の製造方法。

【請求項 3】 グリシジル基および／またはメチルグリシジル基含有不飽和単量体 5 ～ 9 0 重量％と、前記単量体と共重合可能な他の不飽和単量体 9 5 ～ 1 0 重量％とをメタノール溶媒中で共重合させ樹脂溶液を得、得られた樹脂溶液を複数のベント口を有する押出機に供給し、該複数のベントから揮発分を除去しながら樹脂を押し出し、得られた樹脂を粉砕することを特徴とする粉体塗料の製造方法。

【請求項 4】 樹脂溶液に硬化剤、添加剤および／または顔料を加えて混合したのち、該樹脂溶液を複数のベント口を有する押出機に供給する請求項 3 記載の粉体塗料製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】 本発明は、グリシジル基および／またはメチルグリシジル基含有樹脂組成物からなる粉体塗料を容易に且つ経済的に製造する方法に関する。

## 【 0 0 0 2 】

【従来の技術】 粉体塗料は、焼き付け時の揮発成分排出による大気汚染等の環境問題を生じないことから、溶液塗料に代わり広い分野で用いられている。特に、アクリル樹脂系粉体塗料は優れた仕上がり外観と耐候性の要求される用途に使用されている。熱硬化性アクリル樹脂粉体塗料の架橋としては、グリシジル基含有アクリル共重合体を多塩基酸またはポリ酸無水物で架橋する方法（特開昭 5 2 - 7 7 1 3 7 号公報、特開昭 5 2 - 7 8 9 2 8 号公報、特開平 1 - 3 3 1 7 2 号公報）、水酸基含有アクリル共重合体をブロックイソシアネートまたはメラミンで架橋する方法（特公昭 6 2 - 5 1 9 8 8 号公報、特公昭 6 1 - 5 0 1 0 8 号公報、特公昭 6 1 - 1 9 6 6 5 号公報、特公昭 5 0 - 2 3 8 5 4 号公報、特開昭 5 1 - 2 2 7 2 3 号公報）、カルボキシル基含有アクリル共重合体をエポキシ樹脂またはトリグリシジルイソシアヌレート等で架橋する方法（特開昭 5 4 - 8 0 3 3 5 号公報）が知られている。

【 0 0 0 3 】 中でも、グリシジル基含有アクリル共重合体を多塩基酸で架橋硬化させる粉体塗料は良好な仕上がり外観と優れた耐候性、耐熱性を有する塗膜を与えることから最も注目されている（特公昭 6 1 - 3 6 5 4 9 号公報、特公平 7 - 2 6 0 4 2 号公報、特開昭 5 3 - 1 3

8 4 3 8 号公報）。

【 0 0 0 4 】 従来、グリシジル基含有アクリル樹脂粉体塗料は、グリシジル基含有不飽和単量体をその他の共重合可能な不飽和単量体と懸濁、塊状または溶液重合して得られるアクリル樹脂から溶媒等の揮発分を除去した後、硬化剤、添加剤および顔料をミル等でドライブレンドした後、更にニーダー等で溶融混練してから粉砕、分級することにより得られる（特公昭 5 2 - 2 2 6 4 2 号公報、特公昭 5 4 - 1 0 5 7 0 号公報、特公昭 6 1 - 1 9 6 5 9 号公報）。

【 0 0 0 5 】 しかし、アクリル樹脂を共重合する場合において懸濁重合を用いた場合は、樹脂の分子量調整が上手く出来ず低分子量樹脂を得るためには多量の連鎖移動剤を必要とする欠点があり、塊状重合では重合率を十分に上げることが出来ないと言う欠点がある。また、溶液重合に於いても従来用いられてきたグリシジル基と不活性なトルエンまたはキシレン等の高沸点有機溶剤を主成分とした溶媒を用いた場合、重合終了後の有機溶媒除去に高真空、高温及び長い工程時間を要すると言う欠点がある。

【 0 0 0 6 】 さらに、得られるアクリル樹脂は高温での流動性はあるが、低温下では塊状であるため、硬化剤、顔料および添加剤と混合する前に粗粉砕する必要がある、固相での混合であるため均一分散させるために多大な時間とエネルギーを必要とし、粉体塗料として使用するためには溶融混練および成形をも必要とする。

## 【 0 0 0 7 】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、上記従来技術の持つ欠点を克服した、光沢および平滑性に優れた粉体塗料の経済的且つ容易な製造方法を提供することにある。

## 【 0 0 0 8 】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは鋭意検討の結果、グリシジル基および／またはメチルグリシジル基含有不飽和単量体 5 ～ 9 0 重量％と、前記単量体と共重合可能な他の不飽和単量体 9 5 ～ 1 0 重量％とをメタノール溶媒中で共重合させて得られた樹脂溶液を、場合によっては硬化剤、添加剤および／または顔料を該樹脂溶液に加えて混合し、（１）噴霧乾燥し粉体状の樹脂を得ること、または（２）複数のベント口を有する押出機に供給し、該複数のベントから揮発分を除去しながら樹脂を押し出し、得られた樹脂を粉砕することにより光沢および平滑性に優れた粉体塗料が容易かつ経済的に得られることを見出した。即ち本発明は、グリシジル基および／またはメチルグリシジル基含有不飽和単量体 5 ～ 9 0 重量％と、前記単量体と共重合可能な他の不飽和単量体 9 5 ～ 1 0 重量％とをメタノール溶媒中で共重合させ樹脂溶液を得、得られた樹脂溶液を噴霧乾燥し粉体状の樹脂を得る粉体塗料の製造方法、ならびにグリシジル基および／またはメチルグリシジル基含有不飽和単量体 5 ～

9 0 重量%と、前記単量体と共重合可能な他の不飽和単量体 9 5 ~ 1 0 重量%とをメタノール溶媒中で共重合させ樹脂溶液を得、得られた樹脂溶液を複数のベント口を有する押出機に供給し、該複数のベントから揮発分を除去しながら樹脂を押し出し、得られた樹脂を粉碎する粉体塗料の製造方法である。

#### 【 0 0 0 9 】

【発明の実施の形態】本発明において使用するメタノール量は樹脂溶液中 5 ~ 9 9 . 9 9 w t % であり、重合温度は 1 0 ~ 1 5 0 ° C であり、重合圧力は 0 ~ 2 0 0 k g f / c m 2 である。

【 0 0 1 0 】本発明において使用されるグリシジル基および/またはメチルグリシジル基含有不飽和単量体としては熱硬化性樹脂を形成する単量体が好ましく、例えばアクリル酸グリシジル、アクリル酸メチルグリシジル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸メチルグリシジル等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【 0 0 1 1 】本発明において上記不飽和単量体と共重合する不飽和単量体としては熱硬化性樹脂を形成する単量体が好ましく、例えばメタクリル酸メチル、アクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸 n - ブチル、アクリル酸 n - ブチル、メタクリル酸 i - ブチル、アクリル酸 i - ブチル、メタクリル酸 t - ブチル、アクリル酸 t - ブチル、メタクリル酸 2 - エチルヘキシル、アクリル酸 2 - エチルヘキシル、メタクリル酸ラウリル、アクリル酸ラウリル、メタクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸 2 - ヒドロキシエチル、カプロラクトン変性メタクリル酸 2 - ヒドロキシエチル、スチレン、 $\alpha$ メチルスチレン、アクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【 0 0 1 2 】本発明において使用される硬化剤としては、アゼライン酸、1, 1 2 - ドデカン二酸、アジピン酸、マレイン酸、イソフタル酸、無水コハク酸、無水フタル酸、無水イタコン酸、メタフェニレンジアミン、メタキシレンジアミン、ジシアンジアミド、脂肪族アミン類、脂環族アミン類、メラミン化合物類、ヒドラジン化合物類、マレイミド類、シアネート類等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【 0 0 1 3 】重合反応で得られた樹脂溶液を噴霧乾燥に供する場合の噴霧乾燥装置には可燃性有機溶媒用噴霧乾燥装置〔例えば、坂本技研（株）ターニング式スプレードライヤー 不燃性ガス クローズドシステム型、大川原化工機（株） C L シリーズ等〕があり、ノズルアトマイジング方式が好適に使用されるが他の噴霧乾燥装置も使用することが出来る。ノズルアトマイジング方式噴霧乾燥装置により得られる粉体塗料の平均粒子径は約 1 ~ 1 0 0  $\mu$ m の間で任意に調節でき、粒径分布も非常に

小さくすることが可能である。重合反応で得られた樹脂溶液を複数のベント口を有する押出機に導入して揮発分を分離回収しながら樹脂を押し出す工程で用いる押出機は、通常プラスチックの混練に用いられているベント押出機を使用することが出来る。押出機は単軸または二軸のどちらでも良い。例えばサーモプラスチック工業株式会社製の単軸ベント押出機「TP20」（スクリー径 2 0 mm、L/D = 2 8）を例示することができる。押出機の操作条件はスクリー回転数 3 0 ~ 1 2 0 r p m、樹脂温度 7 0 ~ 1 2 0 ° C、真空度 1 ~ 6 0 0 m m H g の範囲が好ましい。押出機より得られた樹脂は粉碎機により粉碎されるが、粉碎はピンディスクミル等の通常用いられる粉碎機で行われ、粉碎工程により得られる粉体塗料の平均粒子径は約 1 ~ 1 0 0  $\mu$ m が好ましい。

【発明の効果】本発明の製造方法の採用により、（１）重合反応に使用する溶媒がメタノールであるため、押出機あるいは噴霧乾燥装置による揮発分の除去・回収が非常に容易であり、そのため樹脂中に残存する揮発分が極めて少ないので得られた粉体塗料の性能が優れている。

（２）硬化剤、添加剤、顔料を樹脂に添加する場合樹脂溶液に添加するので、混合が容易である。（３）重合反応で得られた樹脂溶液を噴霧乾燥して粉体塗料を得る方法は、揮発分の除去・回収と粉体状成形とが同時になされるので極めて効率的な方法であり、特に優れている。

（４）重合反応で得られた樹脂溶液を押出機に導入して揮発分を除去・回収しながら樹脂を得、得られた樹脂を粉碎する製造方法は、押出機を用いた操作で樹脂溶液中の各種成分の混合と揮発分の除去・回収とが同時に行われるので効率的である。

#### 【 0 0 1 4 】

【実施例】以下、実施例および比較例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によりなら限定されるものではない。

#### 【 0 0 1 5 】

【実施例 1】温度計、攪拌機、還流冷却器、窒素による圧力調整装置および底部抜き出し管を備えた反応器中にメタノール 6 7 部を仕込んで 9 0 ° C に加熱し、メタクリル酸メチル 2 5 部、メタクリル酸グリシジル 2 0 部、スチレン 4 0 部、メタクリル酸 n - ブチル 1 5 部、アソビスイソブチロニトリル 6 部を 4 時間かけて加え、同温度に 6 時間保持してアクリル樹脂溶液を得た。この樹脂溶液にメタノール 1 6 6 部、ドデカン二酸 1 6 部、ベンゾイン 0 . 6 部、モダフロー（モンサント社製流動調整剤）0 . 6 部を加えて均一になるまで 1 時間溶液混合した。この樹脂組成物溶液を底部抜き出し管に接続した噴霧乾燥装置に通す事により、平均粒子径 1 5  $\mu$ m の球状粉体塗料を得た。得られた粉体塗料を磷酸亜鉛処理鋼板に静電塗装し、1 8 0 ° C のオーブン中で 2 0 分硬化させて塗膜を得た。得られた塗膜について物性を評価し、結

果を表1に記した。物性は以下のようにして評価した。

#### 耐ブロッキング性

40℃に7日間貯蔵した後の塗料について以下の基準で評価した。

○—全く塊が見られない △—塊があっても指でつかめない ×—塊を指でつかむことが出来る

#### 塗膜外観(平滑性)

塗膜の表面状態を目視により評価判定する。

○—何ら異常が認められない △—少し凹凸が認められる ×—相当に凹凸が認められる

#### 光沢(60°)

JIS K5400 7.6による。

#### 【0016】

【実施例2】実施例1と同様な反応器中にメタノール67部を仕込んで80℃に加熱し、メタクリル酸メチル40部、メタクリル酸グリシジル30部、スチレン15部、アクリル酸n-ブチル15部、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)5部を4時間かけて加え、同温度に6時間保持してアクリル樹脂溶液を得た。この樹脂溶液にドデカン二酸25部、ベンゾイン0.6部、モダフロー(モンサント社製流動調整剤)0.6部を加えて均一になるまで2時間溶液混合した。この樹脂組成物溶液を底部抜き出し管に接続したベント押出機に通し射出されるストランドをベレタイジングする事によって、粉体塗料用アクリル樹脂組成物のペレットを得た。この組成物のペレットを粉砕、分級して得られた粉体塗料を実施例1と同様な条件で塗膜化し、物性を評価した。

#### 【0017】

【実施例3】実施例1と同様な反応器中にメタノール67部を仕込んで70℃に加熱し、メタクリル酸メチル15部、メタクリル酸グリシジル40部、スチレン30部、メタクリル酸シクロヘキシル15部、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)4部を4時間かけて加え、同温度に6時間保持してアクリル樹脂溶液を得た。この樹脂溶液にメタノール500部、ドデカン二酸33部、ベンゾイン0.6部、モダフロー(モンサント社製流動調整剤)0.6部を加えて均一になるまで2時間溶液混合した。この樹脂組成物溶液を底部抜き出し管に接続した噴霧乾燥装置に通す事により、平均粒子径6μmの球状粉体塗料を得た。得られた粉体塗料を実施例1と同様な条件で塗膜化し、物性を評価した。

#### 【0018】

【実施例4】実施例1と同様な反応器中にメタノール567部を仕込んで70℃に加熱し、メタクリル酸メチル15部、メタクリル酸グリシジル40部、スチレン30部、アクリル酸t-ブチル15部、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)4部を4時間かけて加え、同温度に6時間保持してアクリル樹脂溶液を得た。この樹脂溶液にドデカン二酸33部、ベンゾイン

0.6部、モダフロー(モンサント社製流動調整剤)

0.6部を加えて均一になるまで1時間溶液混合した。この樹脂組成物溶液を底部抜き出し管に接続した噴霧乾燥装置に通す事により、平均粒子径6μmの球状粉体塗料を得た。得られた粉体塗料を実施例1と同様な条件で塗膜化し、物性を評価した。

#### 【0019】

【比較例1】実施例1と同様な反応器中にキシレン100部を仕込んで115℃に加熱し、メタクリル酸メチル40部、メタクリル酸グリシジル30部、スチレン15部、アクリル酸n-ブチル15部、アゾビスイソプロピロニトリル4部を4時間かけて加え、同温度に6時間保持した後、200℃、1mmHgで溶剤が留出しなくなるまで減圧蒸留した。得られたアクリル樹脂50部を粉砕器で粗粉砕した後、ドデカン二酸12部、モダフロー0.3部、ベンゾイン0.3部と酸化チタン25部を添加し、ドライブレンドしたが均一に混合されるまで10時間の工程時間が必要であった。その後、押出機で溶融混練して粉体塗料用アクリル樹脂組成物を得た。この樹脂組成物を粉砕、分級して得られた粉体塗料を実施例1と同様な条件で塗膜化したところ、平滑性および光沢に欠けるものであった。

#### 【0020】

【比較例2】実施例1と同様な反応器中にキシレン100部を仕込んで120℃に加熱し、メタクリル酸メチル20部、メタクリル酸グリシジル20部、スチレン40部、アクリル酸n-ブチル15部、アゾビスイソプロピロニトリル6部を4時間かけて加え、同温度に6時間保持してアクリル樹脂溶液を得た。この樹脂溶液にメタノール50部、ドデカン二酸20部、ベンゾイン0.6部、モダフロー(モンサント社製流動調整剤)0.6部を加えて均一になるまで2時間溶液混合した。この樹脂組成物溶液を底部抜き出し管に接続したベント押出機に通し、実施例1と同様な条件で塗膜評価したが、キシレンがベント押出機中で完全に除去出来ず、ブロッキング性や塗膜物性に劣るものであった。

#### 【0021】

【比較例3】実施例1と同様な反応器中にキシレン67部を仕込んで150℃に加熱し、メタクリル酸メチル15部、メタクリル酸グリシジル40部、スチレン30部、アクリル酸n-ブチル15部、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)4部を4時間かけて加え、同温度に6時間保持してアクリル樹脂溶液を得た。この樹脂溶液にキシレン33部、ドデカン二酸20部、ベンゾイン0.6部、モダフロー(モンサント社製流動調整剤)0.6部を加えて均一になるまで2時間溶液混合した。この樹脂組成物溶液を底部抜き出し管に接続した噴霧乾燥装置に通したが、キシレンが完全に揮発せず、粒子化する事が出来なかった。以上の実験結果を纏めて表1および表2に示した。

【0022】

【表1】

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
不揮発分濃度(wt%)	99.6	99.1	99.8	99.4
粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	26	15	6	6
耐ブロッキング性	○	○	○	○
膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	53	32	24	25
塗膜外観 (平滑性)	○	○	○	○
光沢 ( $60^\circ$ )	95	93	96	97

○ : 良好    × : 不良

【0023】

【表2】

表 2

	比較例 1	比較例 2	比較例 3
不揮発分濃度(wt%)	98.5	92	75
粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	38	41	—
耐ブロッキング性	△	×	×
膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	62	65	69
塗膜外観 (平滑性)	△	×	—
光沢 ( $60^\circ$ )	88	84	—